

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Сморчкова Кирилла Георгиевича** «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе р- и d-переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

*Рукопись изложена на 182 страницах, включая 44 рисунка, 31 таблицу, списка цитируемой литературы из 344 наименований и двух приложений.*

*Содержание работы представлено в традиционной форме: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводов и приложения.*

Разработка функциональных материалов на основе оксидов металлов является перспективной областью научных исследований. Эти соединения характеризуются множеством интересных свойств, выходящих за рамки их традиционной роли диэлектриков, что делает их привлекательными материалами для очень широкого спектра научных и технологических процессов. Например, системы на основе оксида алюминия со структурой шпинели характеризуются высокими оптическими, термическими и ударостойкими свойствами. В последнее время отмечается повышенное внимание к системам на основе оксидов ниобия и тантала. Танталаты лития рассматриваются как перспективные полифункциональные материалы в электронике. Ниобаты и танталаты цинка могут использоваться в органическом гетерогенном синтезе, фотокатализе при разложении различных токсичных веществ. Для контролируемого синтеза и использования полифункциональных материалов важны знания их термодинамических характеристик и высокотемпературного поведения в экстремальных условиях. Отсюда понятен интерес автора рассматриваемой работы к изучению термодинамических свойств и процессов парообразования многокомпонентных систем, содержащих оксиды алюминия, ниобия и тантала. Однако интерес к исследованию термодинамических характеристик этих оксидов вызван не только решением сложных практических и технических проблем. Изучение термодинамических характеристик

неорганических соединений принадлежит к числу фундаментальных задач химии, решение которых является главным условием развития теории химической связи. Весьма важным с практической и теоретической точек зрения является и создание экспериментальной базы термодинамических характеристик химических соединений без которой невозможно проводить точные расчеты химических равновесий многокомпонентных систем при разработке современных технологических процессов. В связи со сказанным тема работы Сморгцова К.Г. «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе р- и d-переходных металлов» представляется **актуальной, своевременной и научно значимой.**

Актуальность и важность работы подтверждается и тем, что исследования проводились в рамках Государственного задания и были поддержаны проектами РФФИ (грант 16-08-00815) и РНФ (грант 21-13-00086).

Диссертационная работа может быть охарактеризована как экспериментальная, для решения поставленных задач автором выбраны методы высокотемпературной масс-спектрометрии, рентгенофазового и рентгенолюминесцентного анализов.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы, сформулированы цели и конкретные задачи исследования. Здесь же сообщается, что в диссертационной работе впервые будут исследованы процессы парообразования двухкомпонентных систем, содержащих оксиды р- и d-переходных металлов, нитрида алюминия и найдены условия синтеза керамик с высокими оптическими и механическими свойствами.

В **первой** главе диссертационной работы (Обзор литературы) автор рассматривает и проводит критический анализ известных работ по исследованию термодинамических характеристик индивидуальных оксидов лития, магния, цинка, свинца, ниобия, нитрида алюминия и двухкомпонентных систем на их основе. Диссертант рассмотрел интересующие его работы за последние более чем восемьдесят лет. Наиболее интересная часть обзора литературы связана с анализом

известных работ по синтезу и термодинамическим характеристикам АЛОНа. Диссертант убедительно показал, что к настоящему времени в литературе отсутствуют достоверные данные по этим вопросам. Следует подчеркнуть, что анализ известных литературных данных позволил Сморгкову К.Г. обосновать выбор объектов исследования и целесообразность применения в своей работе метода высокотемпературной масс-спектрометрии, несмотря на определенные недостатки этого метода для термодинамического описания оксидов р- и d-переходных металлов. Описанию метода высокотемпературной масс-спектрометрии в работе уделено достаточно внимания.

Собственные экспериментальные данные приведены **в третьей главе диссертации. Научная новизна** работы не вызывает сомнений. Сморгков К.Г. впервые методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовал процессы парообразования пяти оксидных систем, определил их термодинамические характеристики. Для трех систем  $MgO-Al_2O_3$ ,  $Li_2O-Ta_2O_5$ ,  $ZnO-Nb_2O_5$  впервые построены р-х сечения полных р-Т-х фазовых диаграмм. Определены стандартные энтальпии образования 15 сложных оксидов в газовой и конденсированной фазах, причем для 14 впервые. Одним из наиболее значимых достижений диссертационной работы можно считать предложенную методику синтеза прозрачных образцов АЛОНа и магниевой шпинели, основанную на термодинамических характеристиках процессов их парообразования, впервые найденных соискателем. Значительный объем диссертационной работы посвящен выбору материала эффузионных камер Кнудсена при изучении оксидных систем. Оксиды металлов наиболее сложные объекты высокотемпературных исследований, особенно, если в насыщенном паре присутствуют атомы металла и молекулы кислорода. Подобный состав газовой фазы не позволяет использовать платиновые или иридиевые ячейки. Поэтому, как правило, каждый высокотемпературный эксперимент требует тщательный фазовый анализ системы оксид металла – насыщенный пар – материал эффузионной камеры и только при полной нейтральности всех перечисленных компонентов можно принять, что полученные термодинамические результаты, будут корректны. Поэтому одним из

наиболее значимых достижений диссертационной работы можно считать предложенную Сморгочевым К.Г. методику фазового анализа системы оксид металла – камера Кнудсена. В работе есть еще интересные, заслуживающие внимания результаты. Например, при исследовании парообразования двухкомпонентной системы ZnO – PbO в газовой фазе зарегистрированы молекулы смешанных оксидов общей формулой  $Pb_nZn_mO_{(n+m)}$ . Значение этого результата трудно переоценить, так как он важен при высокотемпературной варке определенных сортов стекол, переработке шлаков в цветной металлургии и при решении определенных задач в теоретической химии.

**Достоверность** полученных данных обусловлена, в первую очередь, применением современной аппаратуры, комплексного подхода – комбинации трех экспериментальных методов (высокотемпературная масс-спектрометрия, рентгенофазовый и рентгенолюминесцентный анализы), совпадением результатов термодинамических исследований, рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики и с надежными литературными данными в тех отдельных случаях, где такое сопоставление возможно.

Диссертационная работа Сморгочева К.Г. написана ясным научным языком, хорошо иллюстрирована, содержит достаточное количество таблиц и читается с большим интересом. В диссертационной работе Сморгочева К.Г. получил дальнейшее развитие метод высокотемпературной масс-спектрометрии.

Работа в целом производит впечатление **законченного, фундаментального** исследования, выполненного на современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие прикладные перспективы. Материалы, представленные в диссертации, прошли широкое обсуждение на Всероссийских и Международных конференциях они опубликованы в 7 печатных работах в рецензируемых научных журналах и доложены на 14 научных конференциях.

Несмотря на очевидные достоинства, работа и статьи, опубликованные автором по теме исследования, вызывают ряд вопросов и замечаний

1. При изучении парообразования  $MgO$  и системы  $MgO-Al_2O_3$  исследования проводились только на составах, в которых кроме  $Mg$  также присутствовали оксиды алюминия. Парообразование над чистым оксидом магния не проводилось несмотря на то, что это указано в тексте работы.
2. При проведении первой стадии синтеза «АЛОНа», путем отжига представлены три реакции синтеза, в частности взаимодействие углерода с кислородом. Во-первых, не пояснено откуда появился углерод, по-видимому, из материала контейнера, однако при отжиге при температурах  $\sim 2000^\circ C$  возможны процессы карбонизации, кроме того углерод является хорошим восстановителем оксидов. Эти вопросы в работе не рассматривались и остаются без ответа.
3. При использовании контейнеров из молибдена даже покрытых иридием в условиях вакуума при высоких температурах, возможна сублимация молибдена. Из-за этого полученные результаты могут иметь значительные ошибки. Молибден при таких высоких температурах используется только в инертной атмосфере.
4. В таблицах парциальных давлений представлены данные в условиях Кнудсена и закрытого объема. Сравнение этих давлений для основного компонента при парообразовании смеси не вызывает вопросов, однако, для неосновных компонентов имеет место, где давление в закрытых условиях выше, чем в условиях ячейки Кнудсена. Это требует пояснения.
5. Использование термина «дешевый синтез» неуместно. Синтез может быть сложным, одноступенчатым, многоступенчатым, одностадийным, многостадийным, гомогенным, гетерогенным и т.п. Использование термина «дешевый» принижает нас как химиков синтетиков.
6. Название работы должно быть более конкретным, например, как это указал автор в цели работы: «на базе двухкомпонентных систем  $Al_2O_3-AlN$ ,  $Al_2O_3-MgO$ ,  $Li_2O-Ta_2O_5$ ,  $ZnO-Nb_2O_5$  и  $ZnO-PbO$ ».

Однако отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку, безусловно интересной и актуальной работы и не ставят под сомнение

полученные экспериментальные данные, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Диссертация Сморчкова Кирилла Георгиевича «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе р- и d- переходных металлов» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации Сморчков Кирилл Георгиевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки)

**Официальный оппонент:**

Маренкин Сергей Федорович

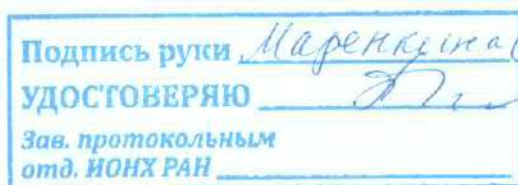
Доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник лаборатории  
полупроводниковых и диэлектрических  
материалов  
Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

27.12.2024 дата

Почтовый адрес: 119991, г.Москва, Ленинский пр., д. 31.

Телефон: +7(495) 775-65-85, доб. 4-81.

e-mail: marenkin@rambler.ru



**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертационной работе Сморгачева Кирилла Георгиевича  
 «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на  
 основе р- и d- переходных металлов»,  
 представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Маренкин Сергей Федорович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.4 – физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук. Химические науки.
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук" (ИОНХ РАН)
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 31
Телефон	+7 916 605 75 63
Адрес электронной почты	marenkin@rambler.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ril' A.I., Oveshnikov L.N., Ovcharov A.V., Marenkin S.F. Synthesis and phase composition of Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> Dirac semimetal crystals doped with Cr. // Vacuum, 2024, V.230, Article 113692</li> <li>2. M.H. Al-Onaizan, A.I. Ril', M. Jaloliddinzoda, A.V. Timofeev, D.Yu. Karpenkov, A.T. Morchenko, A.L. Zhaludkevich, T.V. Shoukavaya, S.F. Marenkin. The influence of technological conditions on the electromagnetic properties of Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> – MnAs composite thin films. // Thin Solid Films. 2024. V.802, Article 140440</li> <li>3. E. A. Gan'shina, I. M. Pripechenkov, A. B. Granovsky, M. N. Jaloliddinzoda, M. H. Al-Onaizan, A. I. Ril', B. A. Aronzon, S. F. Marenkin. Magneto–Optical Kerr Spectroscopy of (CdAs)(MnAs) Composites. // Moscow University Physics Bulletin. 2024. V.79(1), P.69–74</li> <li>4. A. I. Dmitriev, A. V. Kochura, A. P. Kuzmenko, Zaw Htet Aung, V. V. Rodionov, S. F. Marenkin, B. A. Aronzon. Temperature Dependences of the Constants of Magnetic Anisotropy of Single-Crystal MnSb Inclusions in an InSb Matrix. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2024. V.88(2), P.199–202</li> <li>5. Saypulaeva L.A.; Zakhvalinskii V.S.; Alibekov A.G.; Marenkin S.F.; Pirmagomedov Z.Sh.;</li> </ol>

	<p>Gadzhialiev M. M.; Ril A.I.; Kochura A.V. Magnetotransport Studies of <math>(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2</math> at High Pressures. // Journal of Surface Investigation, 2023. V.17(5). P.1110–1115</p> <p>6. S.F. Marenkin, D.E. Korkin, M. Jaloliddinzoda, L.N. Oveshnikov, A.I. Ril', A.V.Ovcharov. Phase diagram of the semiconductor GaSb–ferromagnet GaMn system. // Materials Chemistry and Physics, 2023. V.300. Article 127549</p> <p>7. L. A. Saypulaeva, A. G. Alibekova, N. V. Melnikova, A. N. Babushkin, A. V. Tebenkov, V. S. Zakhvalinskiic, A. I. Ril', S. F. Marenkin, and M. M. Gadzhialiev. Effect of Magnetic Impurities on the Physical Properties of <math>\text{Cd}_3\text{As}_2</math>-Based Composites in Wide Temperature and Pressure Ranges. // Journal of Surface Investigation. 2023. V.17(1), P.291–297</p> <p>8. L.N. Oveshnikov, A.B. Granovsky, M. Jaloliddinzoda, L.A. Morgun, A.B. Davydov, E.A. Gan'shina, N.N. Perova, A.L. Vasiliev, A.V. Ovcharov, A.M. Kharlamova, E.I. Nekhaeva, A.I. Ril', I.M. Pripechenkov, E.S. Kanazakova, S.F. Marenkin, B.A. Aronzon. Characterization of the quenched GaSb–MnSb composites with high fraction of the ferromagnetic component. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. V.565. P.1702</p> <p>9. L. A. Saipulaeva, A. I. Ril', A. M. Aliev, A. M. Gajiev, M. H. Al-Onaizan, S. F. Marenkin. Electrical and Magnetic Properties of an 80 mol % <math>\alpha'</math>-<math>\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2</math> + 20 mol % MnAs Composite. // Inorganic Materials. 2022. 58(12). P.1242–1248</p> <p>10. Ril' A.I., Marenkin S.F. Physicochemical Foundations of Modern Materials Science of Cadmium Arsenides (Review). // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V.67(13). P.2113–2126</p>
--	---

**Официальный оппонент:**  
главный научный сотрудник,  
доктор химических наук, профессор



**Маренкин Сергей  
Федорович**

27. 12. 2024

Подпись руки Маренкин С.Ф.  
УДОСТОВЕРЯЮ \_\_\_\_\_  
Зав. протокольным  
отд. ИОНХ РАН \_\_\_\_\_

